



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 36 804 A 1**

⑥① Int. Cl.⁷:
C 09 J 153/00
C 09 J 153/02
C 09 J 7/02

②① Aktenzeichen: 100 36 804.2
②② Anmeldetag: 28. 7. 2000
④③ Offenlegungstag: 7. 2. 2002

DE 100 36 804 A 1

⑦① Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

| | |
|----|---------------|
| DE | 196 36 996 A1 |
| DE | 196 31 422 A1 |
| DE | 40 32 238 A1 |
| US | 53 14 962 A |
| EP | 09 21 170 A1 |

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Haftklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren der Struktur P(B)-P(A/C)-P(B)

⑤⑦ Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken p(B) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, welches eine Glasübertragungstemperatur von 0°C bis -80°C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymeren dient,
- P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C bis 175°C besitzt,
- der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

DE 100 36 804 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Haftklebmassen auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B).

5 **[0002]** Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel
10 so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebmassen eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr scherfesten und polaren Haftklebmassen besitzen aber den Nachteil,
15 daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da hohe Anwendungstemperaturen erforderlich sind und da außerdem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die polaren Anteile in den Klebmassen relativ hoch liegt. Besonders die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathaftklebmassen fallen – im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebmasse – deutlich ab. Daher werden zur Zeit unterschiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichteren Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebmassen untersucht.

[0003] In der Technik werden verschiedene Konzepte verfolgt, um dieses Ziel zu erreichen. Eine Möglichkeit dazu ist die sehr effiziente Vernetzung einer niedrigviskosen und unpolaren Acrylatklebmasse erst auf dem Träger. Acrylate mit elektronendrückenden Gruppen werden copolymerisiert und stabilisieren während der UV- oder ESH-Vernetzung (ESH: Elektronenstrahlhärtung) entstehende Radikale. Beispiele hierfür sind tertiäre Amine enthaltende Monomere [WO 96/35725], tertiäres Butylacrylamid als Monomer [US 5,194,455] und Tetrahydrofurylacrylate [EP 0 343 467 B1]. Ein weiteres Konzept der effizienten Vernetzung ist die Copolymerisation von UV-Photoinitiatoren in die Polyacrylatkette. So wurde z. B. Benzoinacrylat als Comonomer eingesetzt und die Vernetzung auf dem Träger mit UV-Licht durchgeführt [DE 27 43 979 A1]. In der US 5,073,611 wurden dagegen Benzophenon und Acetophenon als copolymerisierbare Monomere verwendet.

[0004] Eine sehr effiziente Vernetzung findet strahlenchemisch bei Doppelbindungen enthaltenden Polyacrylaten statt [US 5,741,543].

[0005] Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (SIS) sind dagegen weit verbreitete Elastomere für Hotmelt-verarbeitbare Haftklebmassen [Herstellverfahren: US 3,468,972; US 3,595,941; Anwendung in Haftklebmassen: US 3,239,478; US 3,935,338]. Die gute Verarbeitbarkeit wird durch ein geringeres Molekulargewicht und durch eine spezielle Morphologie erreicht [EP 0 451 920 B1]. Diese Haftklebmassen sind sehr gut mit UV-Licht unter Anwesenheit von Photoinitiatoren oder mit Elektronenstrahlung (Es) vernetzbar, da die Mittelblöcke eine Vielzahl von Doppelbindungen enthalten.

40 **[0006]** Dennoch besitzen diese Elastomere Nachteile, wie beispielsweise die starke Alterung unter UV-Licht (also auch im Tageslicht) und in einer Sauerstoff/Ozonhaltigen Atmosphäre. Eine weitere für die Anwendung sehr ungünstige Eigenschaft ist die relativ geringe Wärmescherschfestigkeit. Diese Haftklebmassen sind daher für längerfristige Außenverklebungen und für Anwendungen in höheren Temperaturbereichen nicht geeignet. Dasselbe gilt auch für andere Blockcopolymeren, die einen zumindest eine Doppelbindung enthaltenden Mittelblock besitzen [US 5,851,664].

45 **[0007]** Eine Lösung der Alterungsproblematik, der Hotmeltverarbeitbarkeit, der hohen Kohäsion und der effizienten strahlenchemischen Vernetzung liefert die Kombination aus SIS-Polymeren und Polyacrylaten. So wurden im Patent US H1,251 Acrylat enthaltende Dien-Copolymeren für Hotmelt-Anwendungen beschrieben, die jedoch ebenfalls – bedingt durch die hohe Anzahl der verbleibenden Doppelbindungen – der Alterung unterliegen.

[0008] In der US 5,314,962 werden A-B-A-Blockcopolymeren als Elastomere für Klebmassen beschrieben, die aber als kohäsionsbildendes Kriterium nur die A-Domänenbildung besitzen und somit – insbesondere bei hohen Temperaturen – nicht sehr scherfest sind. In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymeren beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Hier wurde nicht vernetzt, so daß auch in diesem Fall die Scherfestigkeit der beschriebenen Haftklebmassen nur sehr gering ist.

55 **[0009]** Aufgabe der Erfindung ist es daher, verbesserte Haftklebmassen auf Polyacrylatbasis zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, wobei eine Erhöhung der Kohäsion erzielt werden kann, und die insbesondere für die Verarbeitung im Heißschmelzverfahren und für die Verwendung als Heißschmelzkleber geeignet sind, ohne daß dabei die für die Verwendung als Haftklebmasse günstigen Eigenschaften verloren gehen.

[0010] Gelöst wird die Aufgabe überraschend und nicht vorhersehbar durch die erfindungsgemäße Haftklebmasse, wie sie im Hauptanspruch dargestellt ist. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Ausführungsformen dieser Haftklebmassen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

[0011] Dementsprechend betrifft der Hauptanspruch eine Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken P(B) besteht, und wobei

65 – P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C bis –80°C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymeren

dient,

- P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C bis 175°C besitzt,
- der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

5

[0012] Sehr vorteilhaft im Sinne der vorgestellten Erfindung wird die kohäsionssteigernde Wirkung des Copolymers P(A/C) durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren P(B)-P(A/C)-P(B) hervorgerufen, wobei die funktionelle Gruppe der Komponente C eines Blockcopolymer-Makromoleküls mit einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt.

10

[0013] Derartige Bindungen im erfinderischen Sinne sind alle Bindungen von rein physikalischen Attraktionskräften bis hin zu Bindungen aufgrund einer chemischen Reaktion (beispielsweise kovalente Bindungen, Ionenbindungen, Van-der-Waals-Bindungen). Es sei hier erwähnt, daß im Sinne einer Bindungsbildung auch Verknüpfungen, Verschlingungen, Verhakungen oder dergleichen der Makromoleküle oder daran befindlicher Seitenketten dienen können.

[0014] In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform dieser Erfindung enthält die Komponente C zumindest eine funktionelle Gruppe, welche in der Lage ist, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels solcher Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere mit weiteren Blockcopolymeren, die Steigerung der Kohäsion hervorruft. Hierbei wird die Glasübergangstemperatur gegenüber der Komponente A heraufgesetzt.

15

[0015] Eine zweite sehr vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung wird durch eine Haftklebmasse gegeben, bei der die funktionelle Gruppe der Komponente C eine Vernetzungsreaktion hervorrufen kann, gegebenenfalls erst nach vorheriger Aktivierung, und die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels solcher Vernetzungsreaktionen die Steigerung der Kohäsion hervorruft.

20

[0016] Die vorherige Aktivierung bzw. die Initiierung der Vernetzung kann dabei in günstiger Weise durch unterschiedliche Energiezuführung geschehen:

25

[0017] In einer Variante der Haftklebmasse ist die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine ungesättigte Gruppe, welche zur strahlenchemischen Vernetzung befähigt ist, insbesondere durch eine Vernetzung, welche durch UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.

[0018] Sehr vorteilhaft ist dabei die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C ein ungesättigter Alkylrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, welcher mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

30

[0019] Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft im erfinderischen Sinne Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester.

[0020] Neben Acrylmonomeren lassen sich sehr vorteilhaft als Komponente C auch Vinylverbindungen mit während der (radikalischen) Polymerisation nicht reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele sind Isopren und Butadien.

35

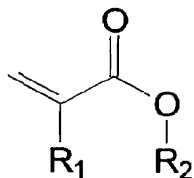
[0021] In einer weiteren Variante der mit vernetzenden Gruppen modifizierten Haftklebmasse ist die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine solche Gruppe, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt ist.

[0022] Für diese beiden Varianten hat es sich als sehr günstig herausgestellt, für die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe zu wählen.

40

[0023] Als Monomere C werden in bevorzugter Weise Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt, die die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks P(A/C) – auch in Kombination mit Monomer A – auf unterhalb 0°C herabsetzen. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Acrylmonomere eingesetzt, insbesondere solche entsprechend der folgenden allgemeinen Formel:

45



50

wobei $R_1 = H$ oder CH_3 ist und der Rest $-OR_2$ die funktionelle Gruppe zur Erhöhung der Kohäsion der Haftklebmasse darstellt oder beinhaltet.

55

[0024] Beispiele für die Komponente C sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, t-Butylacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamide (wie beispielsweise N-t-Butylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, Dimethylacrylamid) und Glyceridylmethacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

60

[0025] Dabei werden bevorzugt gewählt:

- a) für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen- und/oder Wasserstoffbrücken-bildenden Eigenschaften:
Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, aber auch IHydroxyethylacetat, IHydroxypropylacetat, Allylalkohol, Acrylamide, Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat
- b) zur Vernetzung mit energiereicher Strahlung:
Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon
- c) zur thermischen Vernetzung:

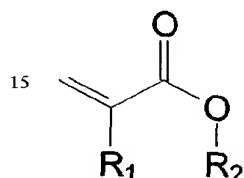
65

DE 100 36 804 A 1

Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, aber auch alle Acrylamide.

5 **[0026]** Mit t-Butylacrylat und beispielsweise Stearylacrylat wird eine zusätzliche Steigerung der Glasübergangstemperatur bewirkt. Diese daraus resultierenden Polymere weisen ein höheres Molekulargewicht und eine eingeschränkte Beweglichkeit auf.

[0027] Als Monomer A werden vorteilhaft Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt, besonders bevorzugt solche, die die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks P(A/C) – auch in Kombination mit Monomer C – auf unterhalb 0°C herabsetzen. In sehr vorteilhafter Weise für die erfindungsgemäße Haftklebmasse wird als Komponente A eine
10 oder mehrere Verbindungen, welche sich durch die folgende allgemeinen Formel beschreiben lassen, eingesetzt.



20 **[0028]** Dabei ist R₁ = H oder CH₃, der Rest R₂ wird gewählt aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen.

[0029] Acrylmonomere, die bevorzugt für die erfinderische Haftklebmasse als Komponente A eingesetzt werden, umfassen Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat.

[0030] Weiterhin werden optional als Monomer A Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen eingesetzt: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α-Stellung.

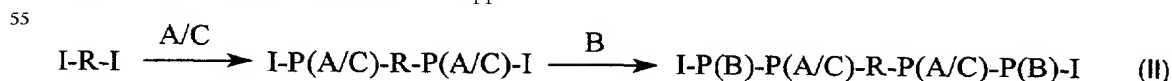
30 **[0031]** Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

[0032] Als Komponente B werden bevorzugt Monomere gewählt, die in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymer Blöcken P(A/C) auszubilden. Voraussetzung hierfür ist die Nichtmischbarkeit der Blöcke P(B) mit den Blöcken P(A/C). In der 2-Phasen-Domänenstruktur bilden sich Bereiche aus, in welchen sich die P(B)-Blöcke unterschiedlicher (und gegebenenfalls auch gleicher) Ketten miteinander mischen. Diese sogenannten Domänen sind eingebettet in einer P(A/C)-Matrix. Als Charakteristikum besitzt eine solche 2-Phasen-Domänenstruktur zwei Glasübergangstemperaturen. Mit der Ausbildung zweier Phasen unterschiedlicher Eigenschaften erhält man harte Blöcke P(B) neben weichen Blöcken P(A/C).

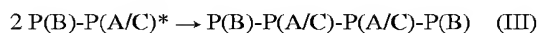
40 **[0033]** Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Komponente B eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate. Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente B sind Methylmethacrylat und Styrol.

[0034] Ein weiteres bevorzugtes Charakteristikum dieser Blockcopolymere P(B)-P(A/C)-P(B) ist, daß das Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 10.000 und 300.000 g/mol liegt. Der Anteil der Polymerblöcke P(B) liegt vorteilhaft zwischen 10 und 60 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, mehr bevorzugt zwischen 15 und 40 Gewichtsprozent. Der Gewichtsanteil der Komponente C liegt im Verhältnis zur Komponente A in sehr vorteilhafter Weise zwischen 0,1 und 20, mehr bevorzugt zwischen 0,5 und 5.

45 **[0035]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere können alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, wie z. B. die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), die durch Nitroxid oder TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy) bzw. dessen Derivate kontrollierte Polymerisation oder die Polymerisation über den RAFT-Prozess (Rapid Addition-Fragmentation Chain Transfer). Zur Herstellung kann z. B. ein difunktioneller Initiator verwendet werden, der in einem Schritt die (Co)Polymerisation der Monomeren A und C initiiert und dann in einem zweiten Schritt die Komponente B zur Einführung der Endblöcke einpolymerisiert (II), wobei die Zwischenstufe optional isoliert werden kann. I-R-I stellt in der folgenden Reaktionsgleichung den difunktionellen Initiator mit den funktionellen Gruppen I dar.



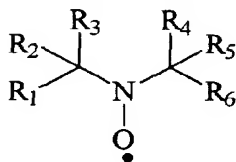
60 **[0036]** Weiterhin kann das Dreiblockcopolymer durch Radikalrekombination der Makromonomere P(B)-P(A/C)* hergestellt werden (III).



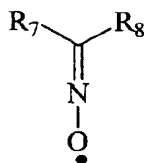
65 **[0037]** Bevorzugt können zur Polymerisation der Blockcopolymere Nitroxid-Regler zur Radikalkontrolle eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und/oder in Gegenwart von Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

[0038] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie

Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



(IVa)



(IVb)

wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
- iii) Ester-COOR₉, Alkoxide -OR₁₀ und/oder Phosphonate -PO(OR₁₁)₂,

wobei R₉, R₁₀ oder R₁₁ für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0039] Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden. Derartige Makromoleküle können beispielsweise während des Polymerisationsprozesses entstehen.

[0040] Mehr bevorzugt werden zur kontrollierten Regelung für die Polymerisation Verbindungen aus der folgenden Aufstellung eingesetzt:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl 4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-tert-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-tert-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxyl (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxyl, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxyl
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-tert-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- 1-tert-Butyl-1-ethyl Nitroxid

[0041] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion der Halogenide Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind in US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

[0042] Als bevorzugte Variante wird der RAFT-Prozeß (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in WO 98/01478 und WO 99/31144 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243–245], die in einem ersten Schritt Monomere des Typs A und C statistisch copolymerisieren und daraufhin isoliert werden können oder direkt zur anschließenden Polymerisation von Monomer B genutzt werden.

[0043] Zur Herstellung einer Haftklebmasse werden die bisher beschriebenen Blockcopolymere in Lösung oder aus der Schmelze weiterverarbeitet. Als Lösungsmittel eignen sich ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Zur Herstellung eines Haftklebebandes wird das Blockcopolymer vorteilhaft mit Harzen modifiziert. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C₅- und C₉-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat P(A/C) löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer beträgt bevorzugt zwischen 0 und 50 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 20 und 40 Gew.-%.

[0044] Weiterhin werden im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses optional Additive wie Alterungsschutzmittel, Compoundierungsmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner) zugesetzt.

[0045] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung, insbesondere für die zweite vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung, werden in P(A/C) lösliche bzw. mit P(A/C) verträgliche Vernetzersubstanzen hinzugegeben. Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer zusetzen.

5 [0046] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung für die Vernetzung mit UV-Licht werden den Blockcopolymeren UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche im erfinderischen Sinne sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxy propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(o-ethoxycarbonyl)oxim.

10 [0047] Eine Weiterentwicklung für alle der genannten Ausführungsformen und Varianten, die das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

15 [0048] Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung ist nicht abschließend.

20 [0049] Die gegebenenfalls stattfindende Vernetzung der erfindungsgemäßen Schmelzhaftklebmassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200–400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z. B. 80 bis 200 W/cm oder durch thermische Vernetzung in einem Temperaturbereich zwischen 70–140°C oder durch ionisierende Strahlung, wie z. B. die Elektronenstrahlhärtung. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

25 [0050] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der so erhaltenen Haftklebmasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

30 [0051] Die erfindungsgemäßen Haftklebmassen lassen sich durch die zwei unterschiedlichen vorteilhaften Ausführungsformen in zwei Gruppen unterschiedlicher Eigenschaften aufteilen: In der ersten vorteilhaften Ausführungsform kommt die Kohäsionssteigerung im Wesentlichen durch physikalische Wechselwirkungen der Makromoleküle untereinander zustande. Diese Wechselwirkungen lassen sich durch thermische Energie bzw. durch Zufuhr von Feuchtigkeit wieder lösen, so daß der Prozeß der Steigerung der Kohäsion reversibel ist.

35 [0052] Die zweite vorteilhafte Ausführungsform wird chemisch irreversibel vernetzt, so daß sich die entsprechenden erfindungsgemäßen Haftklebmassen durch eine hohe thermische Stabilität mit guten Eigenschaften bezüglich ihrer Wärmescherfestigkeit auszeichnen. Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik ist es, daß die erfindungsgemäßen Haftklebmassen durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppen das Spektrum von reversibler zu irreversibler Erhöhung der Kohäsion der Haftklebmasse abdecken, so daß die Haftklebmasse auf den jeweiligen Verwendungszweck hin optimal abgestimmt werden kann.

40 [0053] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

[0054] In Abhängigkeit von den gewünschten klebtechnischen Eigenschaften der Acrylathotmelts wird eine Auswahl an Acryl- und Vinylmonomeren getroffen. Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind auf die Gesamtmenge der Monomeren bezogen.

45 [0055] Die Beispiele 1.1 bis 1.7 beschreiben dabei die erste vorteilhafte Ausführungsform, die Beispiele 2.1 bis 2.12 die zweite vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung.

Beispiele

Testmethoden

50 [0056] Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebmassen zu evaluieren. Für die Prüfung werden Folien aus Polyethylenglycolterephthalat (Beispiele 1 bis 6) bzw. silikonisierte Trennpapiere (Beispiele 7 bis 12) mit einem Masseauftrag von 50 g/m² beschichtet.

Scherfestigkeit (Test A1, A2, A3)

[0057] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite).

Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

60 Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei Raumtemperatur wurde ein 2 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

65 Test A3: Bei 70°C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

DE 100 36 804 A 1

180° Klebkrafttest (Test B)

[0058] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathafklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Rolling-Ball (Test C)

[0059] Ein 25 mm breiter Klebestreifen wird mit der zu prüfenden Klebemasseseite auf eine Meßschiene gelegt. Durch Lösen der Sperrvorrichtung rollt eine V2A-Meßkugel mit 11 mm Durchmesser die Rampe hinunter und auf einer waagerechten, mit der Klebemasse beschichteten Massefläche entlang.

[0060] Die durchlaufende Distanz auf der Klebstoffschicht in mm dient als Maß für den Tack.

Gelwert (Test D)

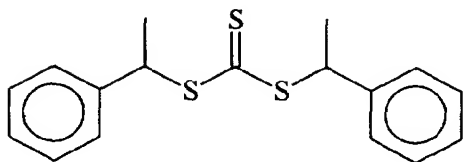
[0061] Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert, also der nicht in Toluol lösliche Gewichtsanteil des Polymers bestimmt.

Herstellung der Proben

[0062] Die verwendeten Acrylate, Methacrylate und Styrol sind kommerziell erhältlich. Benzoinacrylat wurde gemäß DE 27 43 979 A1 hergestellt. Die Monomere wurden vor dem Einsatz destillativ gereinigt.

Herstellung des Trithiocarbonats

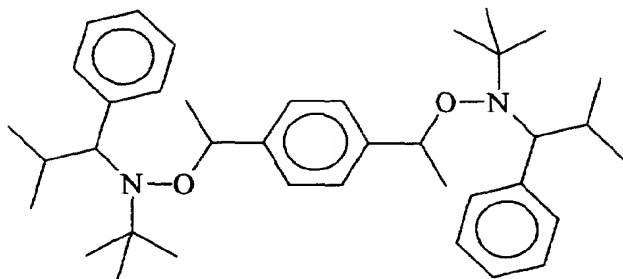
[0063] Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243–245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531–1536 hergestellt.



(V)

Herstellung des difunktionellen Alkoxyamins (VI)

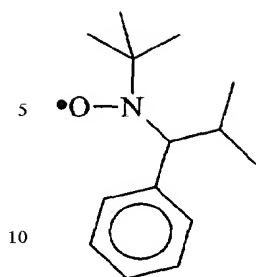
[0064] Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904–3920, 1999 vorgegangen. Als Ausgangsstoffe wurden die 1,4-Divinylbenzol und Nitroxid (VI) eingesetzt.



(VI)

Herstellung des Nitroxids (VII) (2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxide)

[0065] Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904–3920, 1999 vorgegangen.



(VII)

Durchführung der Polymerisationen

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A)

[0066] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 110°C hochgeheizt und unter Rühren 30 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 34200$, $M_{w/n} = 1.17$).

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B)

[0067] In einem 1000 ml Schlenkgefäß wurden 351 g Methylmethacrylat, 500 ml Toluol, 1,34 g des Trithiocarbonates (V) (0,0056 mol) und 1,00 g (0,0037 mol) 1,1'-azobis(1-cyclohexancarbonitril) (Vazo 88™, Fa. DuPont) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 80°C hochgeheizt und unter Rühren 4 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 27500$, $M_{w/n} = 1.30$).

Allgemeine Durchführung der Polymerisationen für die Beispiele 2.7 bis 2.12 (C)

[0068] Eine Mischung aus dem Alkoxyamin (VI) und dem Nitroxid (VII) (10 Mol-% zu Alkoxyamin (VI)) werden mit den Monomeren A und C gemischt, mehrmals unter Herabkühlen auf 78°C entgast und anschließend in einem geschlossenen Behälter unter Druck auf 110°C erhitzt. Nach 36 h Reaktionszeit wird das Monomer B hinzugegeben und weitere 24 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Die Molekulargewichtsbestimmung und die Messung der Polydispersität erfolgte via GPC.

Blockcopolymere

Vergleichsbeispiel 1.1

[0069] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-PBuA-PS via GPC analysiert ($M_n = 181000$, $M_{w/n} = 1.39$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1.2

[0070] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 447 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-PEHA-PS via GPC analysiert ($M_n = 169000$, $M_{w/n} = 1.38$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testme-

DE 100 36 804 A 1

thoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.3

[0071] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(BuA/AS)-PS via GPC analysiert ($M_n = 174000$, $M_{w/n} = 1.51$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.4

[0072] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 442 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,5 g N-tert.-Butylacrylamid und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(EHA/NTBAM)-PS via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/n} = 1.47$).

Das Blockcopolymer wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.5

[0073] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Hydroxyethylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(BuA/HEA)-PS via GPC analysiert ($M_n = 178000$, $M_{w/n} = 1.48$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1.6

[0074] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PMMA-PBuA-PMMA via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/n} = 1.43$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.7

[0075] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PMMA-P(BuA/AS)-PMMA via GPC analysiert ($M_n = 172000$, $M_{w/n} = 1.53$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2.1

[0076] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

DE 100 36 804 A 1

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-PBuA-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 181000$, $M_{w/n} = 1.39$).

- 5 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2.2

10

[0077] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 447 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- 15 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-PEHA-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 169000$, $M_{w/n} = 1.38$).

- 20 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiel 2.3

- 25 [0078] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 355 g n-Butylacrylat, 2 g Hydroxyethylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- 30 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA/HEA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 174000$, $M_{w/n} = 1.51$).

- 35 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules), 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) und 1,45 g 1,6-Diisocyanatohexan hinzugegeben. Die gelöste sowie abgemischte Klebmasse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiel 2.4

- 40 [0079] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 442 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,5 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- 45 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/AS)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/n} = 1.47$).

- 50 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules), 0,3 g Acetylaluminiumacetat (gelöst in 25 ml Toluol) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiele 2.5 und 2.5'

- 55 [0080] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 38 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 450 g 2-Ethylhexylacrylat, 2,8 g Benzoinacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- 60 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/BzA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 191000$, $M_{w/n} = 1.45$).

- 65 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Norsolene M1080TM (Fa. Cray Valley), und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, bei 120°C für 15 Minuten getrocknet und mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 5'). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

DE 100 36 804 A 1

Beispiele 2.6 und 2.6'

[0081] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 38 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 450 g 2-Ethylhexylacrylat, 2,8 g acyliertes Benzophenon (Ebecry) 36TM, Fa. UCB) und 0,12 g Azobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/BnA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 199000$, $M_{w/n} = 1.53$).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Norsolene M1080TM (Fa. Cray Valley) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemit-
tel befreit und anschließend aus der Schmelze als Hotmelt bei 145°C mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier aus-
gestrichen sowie mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die
Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 6'). Zur Analyse der
klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiel 2.7

[0082] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initia-
tors (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g n-Butylacrylat, 20 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolie-
rung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA/D)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und
dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte
Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 230000$, $M_{w/n} = 1.59$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa.
Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit
50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend
mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigen-
schaften wurden die Testmethoden A–D durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2.8

[0083] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initia-
tors (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 500 g n-Butylacrylat und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Poly-
mers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L
Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert.
Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 220000$, $M_{w/n} = 1.45$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa.
Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit
50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend
mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigen-
schaften wurden die Testmethoden A–D durchgeführt.

Beispiel 2.9

[0084] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initia-
tors (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 240 g n-Butylacrylat, 240 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 80 g
Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BA/EHA/D)-PS in
750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Nieder-
schlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2150000$, $M_{w/n} = 1.63$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa.
Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit
50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend
mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigen-
schaften wurden die Testmethoden A–D durchgeführt.

Beispiel 2.10

[0085] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initia-
tors (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur
Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/D)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst
und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine ge-
kühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2080000$, $M_{w/n} = 1.57$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa.
Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit
50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend
mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigen-
schaften wurden die Testmethoden A–D durchgeführt.

DE 100 36 804 A 1

Beispiel 2.11

[0086] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 460 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/D)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2150000$, $M_{w/n} = 1.63$). 100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A–D durchgeführt.

Beispiel 2.12

[0087] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 120 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/D)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2460000$, $M_{w/n} = 1.68$). 100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A–D durchgeführt.

Resultate

Beispiele 1.1 bis 1.5

[0088] In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

Tabelle 1

| Beispiel | SSZ RT /A1 | SSZ RT /A2 | KK-Stahl [N/cm] /B |
|----------|------------|------------|--------------------|
| 1.1 | +10000 | 164 | 2.6 |
| 1.2 | +10000 | 68 | 2.9 |
| 1.3 | +10000 | +10000 | 4.0 |
| 1.4 | +10000 | 2375 | 3.4 |
| 1.5 | +10000 | 4486 | 3.6 |

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

[0089] Die Beispiele 1.1 und 1.2 sind konventionell hergestellte Polystyrol-Polyacrylat-Polystyrol Haftklebmassen. Mit 1 kg Schergewicht zeigen sich keine großen Unterschiede bezüglich der Scherfestigkeit. Erst bei höherer Belastung lassen sich die Unterschiede herausarbeiten. Mit 2 kg Belastung steigt mit den Beispielen 1.3 bis 1.5 die Scherfestigkeit deutlich an durch die Kohäsions-steigernden Comonomere Acrylsäure, N-tert.-Butylacrylamid und Hydroxyethylacrylat. Die hohe Kohäsion wird zudem ohne jegliche Vernetzung erzielt.

Beispiele 1.6 und 1.7

[0090] In der folgenden Tabelle 2 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele aufgelistet.

DE 100 36 804 A 1

Tabelle 2

| Beispiel | SSZ RT /A1 | SSZ RT /A2 | KK-Stahl [N/cm] /B |
|----------|------------|------------|--------------------|
| 1.6 | +10000 | 95 | 2.8 |
| 1.7 | +10000 | +10000 | 3.2 |

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

[0091] Der Vergleich der Beispiele 1.6 und 1.7 zeigt, daß auch mit PMMA-Endblöcken durch die Modifizierung des Mittelblocks eine Kohäsionssteigerung erzielt wird. Auch hier steigt im Beispiel 1.7 die Scherfestigkeit im 20 N Test deutlich an.

Beispiele 2.1 bis 2.4

[0092] In der folgenden Tabelle 3 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

Tabelle 3

| Beispiel | SSZ RT /A1 | SSZ 70 °C /A3 | KK-Stahl [N/cm] /B | RB [cm] /C |
|----------|------------|---------------|--------------------|------------|
| 2.1 | +10000 | 85 | 6.8 | 155 |
| 2.2 | +10000 | 45 | 7.0 | 180 |
| 2.3 | +10000 | 3585 | 5.5 | 210 |
| 2.4 | +10000 | 4350 | 5.2 | 235 |

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

[0093] Die Beispiele 2.1 und 2.2 sind konventionell abgemischte Polystyrol-Polyacrylat-Polystyrol Haftklebmassen. Da keine funktionellen Gruppen zur Vernetzung vorhanden sind, wird nur bei Raumtemperatur eine gute Scherfestigkeit erreicht. Die Beispiele 2.3 und 2.4 enthalten Hydroxyethylacrylat oder Acrylsäure als Comonomere im Mittelblock. Die Hydroxy- als auch die Carbonsäuregruppe kann zur Vernetzung genutzt werden, so daß neben der Domänenbildung durch die Polystyroleinheiten auch ein zweiter Vernetzungsmechanismus zur Erhöhung der Kohäsion (Scherfestigkeit) angewendet werden kann. Beispiel 2.3 wurde mit einem difunktionellen Isocyanat, Beispiel 2.4 mit einem Aluminiumchelat thermisch vernetzt. Die Scherstandzeiten bei 70°C zeigen eine deutlich erhöhte Kohäsion für die zusätzlich vernetzten Klebmassen.

Beispiele 2.5 und 2.6

[0094] In der folgenden Tabelle 4 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele aufgelistet.

DE 100 36 804 A 1

Tabelle 4

| Beispiel | SSZ RT /A1 | SSZ 70 °C /A3 | KK-Stahl [N/cm] /B | RB [cm] /C |
|----------|------------|---------------|--------------------|------------|
| 2.5 | +10000 | 2890 | 5.5 | 195 |
| 2.6 | +10000 | 2565 | 5.7 | 205 |
| 2.5' | +10000 | 125 | 6.3 | 140 |
| 2.6' | +10000 | 145 | 6.5 | 155 |

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

[0095] Die Beispiele zeigen, daß auch Photoinitiatoren statistisch in den Mittelblock einpolymerisiert werden können. Ferner eignen sich auch PMMA als Endblöcke zur Stabilisierung und Domänenbildung. Durch UV-Bestrahlung läßt sich der Mittelblockeffizient vernetzen und somit wird wiederum die Wärmescherfestigkeit deutlich angehoben (s. Vergleich Beispiele 2.5 und 2.6 mit 2.5' und 2.6'). Beispiel 2.6 wurde als Hotmelt beschichtet und verdeutlicht die Möglichkeit der Verarbeitung dieser Blockcopolymeren aus der Schmelze.

Beispiele 2.7 und 2.8

[0096] In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen aus den Testmethoden A–D dargestellt.

Tabelle 5

| Beispiel | Polymer | SSZ RT /A1 | SSZ 70 °C /A3 | KK-Stahl [N/cm] /B | RB [cm] /C | Gelwert [%] |
|----------|---------------|------------|---------------|--------------------|------------|-------------|
| 2.7 | PS-P(BA/I)-PS | +10000 | 1265 | 6.1 | 280 | 35 |
| 2.8 | PS-PBA-PS | +10000 | 245 | 6.4 | 245 | 10 |

Masseauftrag: 50g/m²; Elektronenstrahldosis 30 kGy

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

[0097] Der Vergleich der Beispiele 2.7 und 2.8 zeigt, daß durch die Einführung der Doppelbindungen entlang des Mittelblocks die Elektronenstrahlvernetzbarkeit deutlich verbessert wird. Beispiel 2.7 erreicht bei 30 kGy ES-Dosis einen Gelwert von 35%, Vergleichsbeispiel 2.8 ohne Doppelbindungen einen Gelwert von 10%. Durch die effizientere Vernetzung steigt die Kohäsion – insbesondere in der Wärme – an. Durch die Bildung der harten Polystyrol-Domänen und durch die effiziente Elektronenstrahl-Vernetzung lassen sich somit hochscherfeste Haftklebmassen herstellen.

Beispiele 2.9 bis 2.12

[0098] In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen aus den Testmethoden A–D dargestellt.

Tabelle 6

| Beispiel | Polymer | SSZ RT /A1 | SSZ 70 °C /A3 | KK-Stahl [N/cm] /B | RB [cm] /C | Gelwert [%] |
|----------|-------------------|---------------|------------------|-----------------------|---------------|----------------|
| 2.9 | PS-P(BA/EHA/I)-PS | +10000 | 1455 | 6.3 | 275 | 38 |
| 2.10 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 1050 | 6.6 | 220 | 40 |
| 2.11 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 3430 | 6.0 | 320 | 52 |
| 2.12 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 2825 | 6.0 | 330 | 37 |

Masseauftrag: 50g/m²; Elektronenstrahldosis 30 kGy

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

[0099] Die Beispiele 2.9 bis 2.12 zeigen die Variabilität der erfindungsgemäßen Haftklebmassen. Im Beispiel 2.9 wurde ein Mittelblock aus Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Isopren statistisch polymerisiert eingesetzt. Im Beispiel 2.11 wurde der Anteil der Doppelbindungen im Mittelblock erhöht. Nach der Elektronenstrahl-Vernetzung ist der Gel-Wert gegenüber den anderen Beispielen nochmals deutlich angestiegen. Auch Polymere mit längeren PS Endblöcken lassen sich als Elastomere für Haftklebmassen einsetzen.

Patentansprüche

1. Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken P(B) besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß

P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C bis -80°C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymers dient,

P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C bis 175°C besitzt,

der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, die kohäsionssteigernde Wirkung des Copolymers P(A/C) durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren P(B)-P(A/C)-P(B) hervorgerufen wird, wobei die funktionelle Gruppe der Komponente C eines Blockcopolymer-Makromoleküls mit zumindest einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt.

3. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen die Steigerung der Kohäsion hervorruft.

4. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe der Komponente C eine Carbonsäuregruppe, eine Hydroxygruppe oder eine tert.-Butylgruppe ist.

5. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C zumindest eine Verbindung aus der folgenden Gruppe eingesetzt wird: Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid, wie z. B. N-tert.-Butylacrylamid, N-Isopropylacrylamid oder Dimethylacrylamid, und Maleinsäureanhydrid.

6. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels einer Vernetzungsreaktion die Steigerung der Kohäsion hervorruft, gegebenenfalls erst nach vorheriger Aktivierung.

7. Haftklebmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine ungesättigte Gruppe ist, welche zur strahlenchemischen Vernetzung befähigt ist, insbesondere durch eine Vernetzung, welche durch UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.

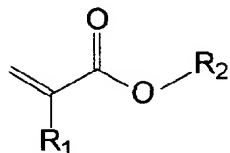
8. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C ein ungesättigter Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, welcher mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

9. Haftklebmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine solche Gruppe ist, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt ist.

10. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe ist.

DE 100 36 804 A 1

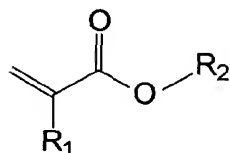
11. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



eingesetzt wird, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und $-\text{OR}_2$ die funktionelle Gruppe nach einem der oberen Ansprüche darstellt oder beinhaltet.

12. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C zumindest eine Verbindung eingesetzt wird, welche die Glasübergangstemperatur des Copolymer-Blocks P(A/C) auf $T_G < 0^\circ\text{C}$ herabsetzt.

13. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



eingesetzt wird, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4–14 Kohlenstoffatomen.

14. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B zumindest ein Monomer eingesetzt wird, so daß die entstehenden Polymer-Blöcke P(B) in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymer-Blöcken P(A/C) auszubilden.

15. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse ein mittleres Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 10.000 und 300.000 g/mol besitzt.

16. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.

17. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponente C im Verhältnis zur Komponente A zwischen 0,1 und 20, insbesondere zwischen 0,5 und 5 liegt.

18. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere mit 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere mit 20 bis 40 Gew.-% eines Harzes gemischt werden.

19. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebmasse im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel zugesetzt werden.

20. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

21. Verwendung der Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche für Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.